

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-226252  
(43)Date of publication of application : 02.09.1997

---

(51)Int.CI. B41M 5/26

---

(21)Application number : 08-152229 (71)Applicant : OJI PAPER CO LTD  
(22)Date of filing : 13.06.1996 (72)Inventor : MANDOU RITSUO  
INUBUSHI KEIICHI

---

(30)Priority  
Priority number : 07154795 Priority date : 21.06.1995 Priority country : JP  
07334664 22.12.1995 JP

---

(54) THERMAL RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermal recording material causing no blocking at the time of storage in a wound state and also causing little a feel of stick to the hand at the time of sticking, in regard to the thermal recording material having a rewettable paste layer on the rear side.

SOLUTION: In a thermal recording material prepared by providing a thermal recording layer and a protective layer containing a water borne adhesive on one surface of a substrate sequentially and by providing a rewettable paste layer on the opposite surface of the substrate, at least one kind of substance selected out of a carboxyl modified polyvinyl alcohol, an acetoacetyl modified polyvinyl alcohol and a silicon modified polyvinyl alcohol is used as the water borne adhesive in the protective layer. In addition to this means, a means wherein the rewettable paste layer is made to contain partially-saponified polyvinyl alcohol, polyvinyl acetate and a pigment may be taken.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-226252

(43) 公開日 平成9年(1997)9月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

B41M 5/26

識別記号

F I

B41M 5/18

B

E

101

E

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全9頁)

(21) 出願番号 特願平8-152229

(22) 出願日 平成8年(1996)6月13日

(31) 優先権主張番号 特願平7-154795

(32) 優先日 平7(1995)6月21日

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(31) 優先権主張番号 特願平7-334664

(32) 優先日 平7(1995)12月22日

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72) 発明者 萬道 律雄

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 新王

子製紙株式会社尼崎研究センター内

(72) 発明者 犬伏 恵一

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 新王

子製紙株式会社尼崎研究センター内

(54) 【発明の名称】感熱記録体

(57) 【要約】

【課題】裏面に再湿潤性糊層を有する感熱記録体において、巻き取り保管時にブロッキングを起こさず、また貼付け時にも手への付着感が少ない感熱記録体を提供することにある。

【解決手段】支持体の片面に感熱記録層、水性接着剤を含有する保護層を順次設け、且つ支持体の反対の面に再湿潤性糊層を設けた感熱記録体において、本発明は上記の課題を解決するための一つの手段として、保護層中の水性接着剤として、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコールの中から選ばれる少なくとも1種を用いるものである。その他、例えば上記の手段に更に再湿潤性糊層中に、部分ケン化ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニルおよび顔料を含有させる手段がある。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体の片面に感熱記録層、水性接着剤を含有する保護層を順次設け、且つ支持体の反対の面に再湿潤性糊層を設けた感熱記録体において、保護層中の水性接着剤が、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコールの中から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする感熱記録体。

【請求項2】保護層中の水性接着剤が、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコールである請求項1記載の感熱記録体。  
10

【請求項3】保護層中のカルボキシ変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコールおよびケイ素変性ポリビニルアルコールの合計量が、保護層の全固形量の10～40重量%である請求項1または2記載の感熱記録体。

【請求項4】更に、保護層中に耐水化剤を含有させた請求項1～3のいずれか一項に記載の感熱記録体。

【請求項5】再湿潤性糊層中に、部分ケン化ポリビニルアルコールおよびポリ酢酸ビニルを含有させた請求項1～4のいずれか一項に記載の感熱記録体。  
20

【請求項6】再湿潤性糊層中に、更に顔料を含有させた請求項5に記載の感熱記録体。

【請求項7】顔料が、水酸化アルミニウムである請求項6に記載の感熱記録体。

【請求項8】部分ケン化ポリビニルアルコール100重量部に対してポリ酢酸ビニルが30～250重量部であり、水酸化アルミニウムが10～50重量部であり、かつ水酸化アルミニウムの平均粒子径が0.5～8μmである請求項7に記載の感熱記録体。  
30

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、再湿潤性糊により貼付できる感熱記録体に関し、特にロール状に巻き取った状態でもブロッキングしない感熱記録体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】熱により複数の発色性化合物を接触させて記録像を得るようにした感熱記録体はよく知られている。かかる感熱記録体は比較的安価であり、また記録機器がコンパクトで、且つその保守も容易なため、ファクシミリや各種計算機などの記録媒体としてのみならず幅広い分野において使用されている。

【0003】近年、その利用分野は広がり、例えばラベル用の記録媒体として、感熱記録体の裏面に粘着剤層、或いは再湿潤性糊層を設けた感熱記録体がある。裏面に再湿潤性糊層を設けた感熱記録体の用途の一つとして、郵便証紙用の感熱記録体がある。この郵便証紙用感熱記録体は感熱記録面側に郵便局名、発送日や郵便料金などを記録した後、裏面を水で濡らすことにより、郵便物に  
40

直接貼付けて使用されるものである。

【0004】郵便証紙用感熱記録体は普通ロール状に巻き取られた状態で保管または記録機器中に装填されており、高湿度下では、裏面の再湿潤性糊層と感熱記録体表面が貼り付く、いわゆるブロッキングが生じ、感熱記録体が使用不能となる恐れがある。かかるブロッキングを防止する方法として、保護層中に脂肪酸金属塩を含ませることが実開昭63-80160号公報に記載され、また再湿潤性糊にポリビニルアルコールとデンプンを併用することが実開平6-79560号公報に記載されているが、更なる改良が要望されている。

【0005】また、記録像の薬品に対する保存性、あるいは記録走行性を高めるために水溶性接着剤を主成分とする保護層を有する郵便証紙用感熱記録体を水で濡らして郵便物に貼付ける際、保護層の表面が濡れると、その表面が指に付着することもあり、使用感が好ましくないので改良が要望されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、裏面に再湿潤性糊層を有する感熱記録体において、巻き取り保管時にブロッキングを起こさず、また貼付け時にも手への付着感が少ない感熱記録体を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】支持体の片面に感熱記録層、水性接着剤を含有する保護層を順次設け、且つ支持体の反対の面に再湿潤性糊層を設けた感熱記録体において、本発明は上記の課題を解決するための一つの手段として、保護層中の水性接着剤として、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコールの中から選ばれる少なくとも1種を用いるものである。その他、例えば上記の手段に更に再湿潤性糊層中に、部分ケン化ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニルおよび顔料を含有させる手段がある。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明は、支持体の片面に感熱記録層、水性接着剤を含有する保護層を順次設け、且つ支持体の反対の面に再湿潤性糊層を設けた感熱記録体において、保護層中に水性接着剤としてカルボキシ変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコールの中から選ばれる少なくとも1種を用いることを特徴とするものであるが、これら特定の変性ポリビニルアルコールは、単独、或いは混合して用いられる。なかでも、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコールは強韌で、しかも耐水性に優れた膜が得られやすいため、好ましく用いられる。

【0009】保護層中の水性接着剤の含有量としては、保護層の全固形量の10～90重量%、好ましくは20～60重量%が均一な塗布面が得られるので望ましい。

また、保護層中の特定のポリビニルアルコールの使用量は特に限定されないが、保護層の全固形量の10～40重量%がブロッキングが少なく好ましい。

【0010】また、保護層中に耐水化剤として、例えばグリオキザール、グルタルアルデヒド、ホルマリン、ホウ酸、ホウ砂などを含有させることによりブロッキングが極めて少なくなる。かかる耐水化剤の使用量は特に限定されないが、特定のポリビニルアルコールに対して0.01～10重量%程度が好ましい。

【0011】カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコールおよびケイ素変性ポリビニルアルコールの、ケン化度は80～100mo1%程度、重合度は500～2000程度、変性度は2～10mo1%程度のものが好ましい。

【0012】本発明では所望の効果を阻害しない限りにおいて、保護層中に特定の変性ポリビニルアルコール以外に他の水溶性または分散性の水性接着剤を併用することも可能である。これら水性接着剤の具体例としては、例えばデンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアガム、完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、ジソブチレン・無水マレイン酸共重合体塩、スチレン・無水マレイン酸共重合体塩、エチレン・アクリル酸共重合体塩、スチレン・アクリル酸共重合体塩、尿素樹脂、メラミン樹脂、アミド樹脂などの水溶性接着剤、スチレン・ブタジエン系共重合体ラテックス、アクリル樹脂系ラテックス、ポリエステルポリウレタンアイオノマー、ポリエーテルポリウレタンアイオノマーなどの分散性接着剤が挙げられる。

【0013】また、保護層中には各種の顔料を併用することも可能であり、例えば炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、二酸化チタン、無定形シリカ、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、クレー、焼成力オリン、コロイダルシリカなどの無機顔料やスチレンマイクロボール、ナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー、尿素・ホルマリン樹脂フィラー、生デンプン粒子などの有機顔料などが挙げられる。その使用量は保護層全固形分中40～90重量%で調節するのが好ましい。

【0014】更に、保護層中には必要に応じてステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックスなどの滑剤、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムなどの界面活性剤（分散剤、潤滑剤）、消泡剤、カリミョウバン、酢酸アルミニウムなどの水溶性多価塩などの各種助剤を適宜添加することもできる。

【0015】感熱記録層側とは反対の面に設けられる再湿潤性糊層は、保管時は接着性をもたず、水で濡らすことにより接着性を生じるものであればよいが、例えば郵

便証紙用として感熱記録体がクラフト紙からなる封筒に貼付けられて郵送される際に剥がれないように、その接着強度は一般にクラフト紙に対して巾1cm当たり40g以上が望ましい。

【0016】再湿潤性糊層に用いられる再湿潤性糊としては、各種の水溶性高分子が使用される。水溶性高分子の具体例としては、完全（部分）ケン化ポリビニルアルコール、デンプン、デキストリン、アラビアゴム、ニカラ、ポリアクリルアミド、スチレン-無水マレイン酸共重合体の塩、エチレン-無水マレイン酸共重合体の塩、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体の塩、酢酸ビニル-メタクリル酸共重合体の塩などが挙げられる。勿論、これら再湿潤性糊を二種以上用いることもできる。

【0017】再湿潤性糊層には、補助粘着剤として各種分散性樹脂を併用することにより、ブロッキングが改良される。かかる分散性樹脂の具体例としては、例えばポリ酢酸ビニルラテックス、酢酸ビニル-エチレン共重合ラテックス、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体ラテックス、酢酸ビニル-メタクリル酸共重合体ラテックス、酢酸ビニル-バーサチック酸共重合体ビニルラテックスなどが挙げられる。再湿潤性糊と補助粘着剤の使用割合は特に限定されないが、再湿潤性糊100重量部に対して30～250重量部、好ましくは50～200重量部程度である。

【0018】なかでも、補助粘着剤であるポリ酢酸ビニルラテックスは再湿潤性糊である部分ケン化ポリビニルアルコールと共に使用することにより、ブロッキングが少なく、しかも接着力に優れた再湿潤性糊層が得られる。かかる部分ケン化ポリビニルアルコールのケン化度としては80～95mo1%程度、重合度としては300～2500程度である。

【0019】また、再湿潤性糊層中には各種の有機または無機の顔料を添加することにより、更にブロッキングが改良される。かかる顔料の具体例としては、例えば炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、二酸化チタン、二酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、クレー、焼成力オリン、コロイダルシリカ、スチレンマイクロボール、ナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー、尿素・ホルマリン樹脂フィラー、生デンプン粒子などが挙げられる。

【0020】なかでも、水酸化アルミニウムは接着力の低下が少なく、しかも耐ブロッキング性に優れ、特に好ましい。顔料の使用量については再湿潤性糊層の全固形量に対して5重量%未満では耐ブロッキング性の改良効果が低く、また50重量%を越えると接着力が低下する恐れがあるため、5～70重量%、より好ましくは10～50重量%程度である。顔料の平均粒子径としては0.5～8μm程度が好ましい。平均粒子径0.5μm未満では耐ブロッキング性の改良効果が低く、また平均粒子径8μmを越えると接着力が低下する恐れがある。

【0021】再湿潤性糊層としては上記の如き再湿潤性糊と顔料を適宜組み合わせて使用するのが好ましい。特にポリ酢酸ビニル、部分ケン化ポリビニルアルコールおよび水酸化アルミニウムからなる組み合わせがより好ましく、接着力、耐ブロッキング性、塗料安定性、塗工適正等が優れている。

【0022】なかでも、部分ケン化ポリビニルアルコール100重量部に対してポリ酢酸ビニルが30重量部未満であると耐ブロッキング性が悪化したり水付着後から被接着物へ完全接着するまでのいわゆるオープンタイムが長くなる等の問題が生じる恐れがあり、また250重量部を越えると接着力が低下する恐れがあるため、30～250重量部、より好ましくは50～210重量部程度で使用するのが望ましい。

【0023】本発明が適応される感熱記録方式としては、例えはロイコ染料と呈色剤との組み合わせ、ジアソニウム塩とカブラーとの組み合わせ、鉄、銅、コバルトなど遷移元素とキレート化合物との組み合わせ、芳香族イソシアネート化合物とイミノ化合物との組み合わせなどが挙げられるが、ロイコ染料と呈色剤との組み合わせが発色濃度に優れ、しかも地肌部および記録像の保存性にも優れているため、好ましく用いられる。以下、ロイコ染料と呈色剤とを組み合わせた感熱記録体についてより詳細に述べる。

【0024】かかるロイコ染料としては、各種公知の無色ないしは淡色のロイコ染料が使用でき、例えは3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-3-(4-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノ-ベンゾ[a]フルオランなどの青発色性染料、3-(N-エチル-N-p-トリル)アミノ-7-N-メチルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオランなどの緑発色性染料。

【0025】3, 6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン- $\alpha$ -アニリノラクタム、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-プロモフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、ローダミン(o-クロロアニリノ)ラクタム、ローダミン(p-クロロアニリノ)ラクタム、3-ジエチルアミノ-7, 8-ベンゾフルオラン、3-(N-エチル-p-トリル)アミノ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-6, 8-ジメチルフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-ベンゾ[a]フルオラン、3, 3'-ビス(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、2-

(4-ドデシルオキシ-3-メトキシスチリル)キノリシなどの赤発色性染料、

【0026】3-(N-5チル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-フルオロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-フルオロフェニルアミノ)フルオラン、3-(N-エチル-p-トリル)アミノ-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-n-ブロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-n-ヘキシル-N-エチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-p-エトキシアニリノフルオラン、3-ビロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ビペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、2, 2-ビス{4-[6'-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-3'-メチルスピロ[フタリド-3, 9'-キサンテン-2'-イルアミノ]フェニル}プロパン、3-ジエチルアミノ-7-(3'-トリフルオロメチルフェニル)アミノフルオランなどの黒発色性染料、

【0027】3, 3-ビス[1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ジメチルアミノフェニル)エチレン-2-イル]-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3, 3-ビス[1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ビロリジノフェニル)エチレン-2-イル]-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3-p-(p-ジメチルアミノアニリノ)アニリノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-p-(p-クロロアニリノ)アニリノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3, 6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン-9-スピロー-3'-(6'-ジメチルアミノ)フタリドなどの近赤外領域に吸収波長を有するロイコ染料などが挙げられる。勿論、これらに限定されるものではなく、また必要に応じて二種以上を併用することもできる。ロイコ染料は感熱記録層の全固形量の5～40重量%程度が望ましい。

【0028】なかでも、郵便証紙用としての用途を考慮すれば、朱肉色を発色させることができる赤発色性染料の中から選ばれるものを単独、または2種以上を混合して用いることが好ましく、更に各種スタンプの代替としての用途を考えると、黒発色性染料は勿論、緑発色性染

料も好ましく用いられる。

【0029】上記の如きロイコ染料と組み合わせて使用される呈色剤についても各種の材料が公知であり、例えば活性白土、アタパルジャイト、コロイダルシリカ、ケイ酸アルミニウムなどの無機酸性物質、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルベンタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、ヒドロキノンモノベンジルエーテル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシフェニル-4'-ベンジルオキシフェニルスルホン、3, 4-ジヒドロキシフェニル-4'-メチルフェニルスルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニルチオエトキシ)メタン、1, 4-ビス[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1, 3-ビス[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、ジ(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルフィド、2, 2'-チオビス(3-tert-オクチルフェノール)などのフェノール性化合物、N, N'-ジ-m-クロロフェニルチオウレアなどのチオ尿素化合物、N-(p-トルエンスルホニル)カルバモイル酸-p-ベンジルオキシフェニルエステル、4, 4'-ビス(N-p-トリルスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-(p-トリル)尿素などの分子内に-SO<sub>2</sub>NH-結合を有するもの、p-クロロ安息香酸亜鉛、4-[2-(p-メトキシフェノキシ)エチルオキシ]サリチル酸亜鉛、4-[3-(p-トリルスルホニル)プロピルオキシ]サリチル酸亜鉛、5-[p-(2-p-メトキシフェノキシエトキシ)クミル]サリチル酸亜鉛などの芳香族カルボン酸の亜鉛塩、更にはチオシアヌ酸亜鉛のアンチピリン錯体、テレタルアルデヒド酸と他の芳香族カルボン酸との複合亜鉛塩などの有機酸性物質などが例示される。なかでも、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホンまたはビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホンを用いた場合は記録像の経時的保存性が優れていることから、好ましく用いられる。

【0030】ロイコ染料と呈色剤との使用比率は、用いるロイコ染料や呈色剤の種類に応じて適宜選択されるものであり、特に限定するものではないが、一般にロイコ染料1重量部に対して1~50重量部、好ましくは2~10重量部程度の呈色剤が使用される。

【0031】感熱記録層は、一般に水を分散媒体とし、ボールミル、アトライター、サンドミルなどの攪拌・粉

碎機によりロイコ染料および呈色剤と一緒にまたは別々に分散した後、接着剤などを添加して調製された感熱記録層用塗液を支持体上に塗布乾燥して形成される。

【0032】接着剤としては、例えばデンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアガム、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、ジイソブチレン・無水マレイン酸共重合体塩、スチレン・無水マレイン酸共重合体塩、エチレン・アクリル酸共重合体塩、尿素樹脂、メラミン樹脂、アミド樹脂、スチレン・アクリル酸共重合体塩、スチレン・ブタジエン系共重合体ラテックス、アクリル樹脂系ラテックス、ポリエステルポリウレタンアイオノマー、ポリエーテルポリウレタンアイオノマーなどが、感熱記録層用塗液の全固形分に対して5~30重量%程度含有される。

【0033】また、感熱記録層用塗液中には必要に応じて各種の助剤を添加することができ、例えばジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホ酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム、脂肪酸金属塩などの分散剤、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックスなどのワックス類、カオリナイト、クレー、炭酸カルシウム、焼成力オリン、酸化チタン、珪藻土、無定形シリカ、活性白土、水酸化アルミニウム、スチレンマイクロボール、ナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー、尿素・ホルマリン樹脂フィラー、生デンプン粒子などの顔料、消泡剤、着色染料、増感剤、保存性改良剤などが挙げられる。

【0034】増感剤の具体例としては、例えばステアリン酸アミド、メトキシカルボニル-N-ステアリン酸ベンズアミド、N-ベンゾイルステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、N-メチロールステアリン酸アミド、テレタル酸ジベンジル、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、2-ナフチルベンジルエーテル、m-ターフェニル、シウ酸ジベンジル、シウ酸-ジ-p-メチルベンジル、シウ酸-ジ-p-クロロベンジル、p-ベンジルビフェニル、p-トリルビフェニルエーテル、ジ(p-メトキシフェノキシエチル)エーテル、1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ジ(4-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ジ(4-クロロフェノキシ)エタン、1, 2-ジ(4-クロロフェノキシ)エタン、1, 2-ジフェノキシエタン、1-(4-メトキシフェノキシ)-2-(3-メチルフェノキシ)エタン、p-メチルチオフェニルベンジルエーテル、1, 4-ジ(フェニルチオ)ブタン、p-アセトトリルジド、p-アセトフェネチジド、N-アセトアセチル-

p-トルイジン、ジ(β-ビフェニルエトキシ)ベンゼン、p-ジ(ビニルオキシエトキシ)ベンゼン、1-イソプロピルフェニル-2-フェニルエタンなどが挙げられる。

【0035】保存性改良剤の具体例としては、例えば  
2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、4, 4'-チオビス(3-メチルフェノール)、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパンなどのヒンダードフェノール化合物、1, 4-ジグリシジルオキシベンゼン、4, 4'-ジグリシジルオキシジフェニルスルホン、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリジルオキシ)ジフェニルスルホン、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂などのエポキシ化合物、N, N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェイトのナトリウムまたは多価金属塩、ビス(4-エチレンイミノカルボニルアミノフェニル)メタンなどが挙げられる。なかでも1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタンは耐水性に優れ、しかも地肌カブリの発生が少なく好ましく用いられる。

【0036】これらの増感剤および保存性改良剤の使用量は特に限定されないが、一般に呈色剤1重量部に対して4重量部以下で調節するのが望ましい。

【0037】再湿潤性糊層、感熱記録層および保護層の形成方法については特に限定されず、例えばエアーナイフコーティング、バリバーブレードコーティング、ピュアーブレードコーティング、ロッドブレードコーティング、ショートドウェルコーティング、カーテンコーティング、ダイコーティング、グラビアコーティングなどの適当な塗布方法により感熱記録層用塗液を支持体の片面に塗布乾燥した後、更に保護層用塗液を感熱記録層上に塗布乾燥して形成される。再湿潤性糊層の塗布量としては、一般に固形量で3~20g/m<sup>2</sup>、好ましくは5~15g/m<sup>2</sup>程度である。感熱記録層用塗液の塗布量は乾燥重量で2~12g/m<sup>2</sup>、好ましくは3~10g/m<sup>2</sup>程度、保護層用塗液の塗布量は乾燥重量で0.1~20g/m<sup>2</sup>、好ましくは0.5~10g/m<sup>2</sup>程度である。支持体の反対の面(裏面)に形成される再湿潤性糊層の塗布順序は感熱記録層、保護層に対し任意の順序

で行うことが可能である。

【0038】支持体としては、紙、プラスチックフィルム、合成紙、不織布、金属蒸着物などのうちから適宜選択して使用される。また、支持体と感熱記録層の間に有機または無機の吸油性顔料を主成分とした中間層を設けて、記録感度や記録画質を向上させることもできる。

【0039】なお、必要に応じて、再湿潤性糊層を2層以上設けて、接着力を高めたり、支持体と再湿潤層との間に保護層を設け、一層保存性を高めることも可能である。また、各層塗布後にスーパーカレンダー掛けなどの平滑化処理を施すなど、感熱記録体製造分野における各種の公知技術が必要に応じて付加し得るものである。

【0040】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、勿論これらに限定されるものではない。なお、例中の部および%は、特に断らない限りそれぞれ重量部および重量%を示す。

【0041】実施例1

#### ① A液調製

20 焼成クレー〔商品名: アンシレックス、EMC社製、吸油量110ml/100g〕100部、ポリビニルアルコールの10%水溶液100部および水200部からなる組成物を混合攪拌して中間層用塗液を得た。

#### ② 中間層の形成

A液を50g/m<sup>2</sup>の上質紙の片面に乾燥後の塗布量が9g/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥して中間層を形成した。

【0042】③ B液調製

30 3-ジエチルアミノ-6, 8-ジメチルフルオラン5部、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン5部、メチルセルロースの5%水溶液5部および水40部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が2μmになるまで粉碎した。

【0043】④ C液調製

4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン30部、メチルセルロースの5%水溶液5部および水80部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が2μmになるまで粉碎した。

【0044】⑤ D液調製

40 1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン20部、メチルセルロースの5%水溶液5部および水55部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が2μmになるまで粉碎した。

【0045】⑥ 感熱記録層の形成

B液55部、C液115部、D液80部、ポリビニルアルコールの10%水溶液80部および炭酸カルシウム35部を混合攪拌して得られた塗液を、上記の中間層上に乾燥後の塗布量が6g/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥して感熱記録層を形成した。

50 【0046】⑦ 保護層の形成

カオリン〔商品名：UW-90、EMC社製〕65部、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール〔商品名：ゴーセファイマーZ-200、日本合成化学社製〕の10%水溶液300部、グリオキザールの10%水溶液5部、ステアリン酸亜鉛の30%分散液6部および水140部からなる組成物を混合攪拌して得られた保護層用塗液を、上記の感熱記録層上に乾燥後の塗布量が5g/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥して保護層を形成した後、スパークアレンダー処理した。

## 【0047】⑧ 再湿潤性糊層の形成

部分ケン化ポリビニルアルコール〔商品名：PVA-217、クラレ社製〕の10%水溶液100部、カオリンの50%分散液10部からなる組成物を混合攪拌して得られた再湿潤性糊層用塗液を、上記の保護層を有する感熱記録体の裏面に乾燥後の塗布量が12g/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥して再湿潤性糊層を形成し、感熱記録体を得た。

## 【0048】実施例2

実施例1の保護層の形成において、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコールの10%水溶液300部の代わりにカルボキシ変性ポリビニルアルコール〔商品名：KL-318、クラレ社製〕の10%水溶液300部を用い、且つグリオキザールの10%水溶液5部の代わりにエボキシ系化合物〔商品名：カイメン557H、日本PMC社製〕の12%水溶液50部を添加した以外は、実施例1と同様にして裏面に再湿潤性糊層を有する感熱記録体を得た。

## 【0049】実施例3

実施例2の保護層の形成において、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコールの10%水溶液300部の代わりにケイ素変性ポリビニルアルコール〔商品名：R-1130、クラレ社製〕の10%水溶液300部を使用した以外は、実施例2と同様にして裏面に再湿潤性糊層を有する感熱記録体を得た。

## 【0050】実施例4

実施例1の再湿潤性糊層の形成において、部分ケン化ポリビニルアルコール〔商品名：PVA217、クラレ社製〕の10%水溶液100部およびカオリンの50%分散液10部の代わりに、部分ケン化ポリビニルアルコール〔商品名：PVA205、クラレ社製〕の10%水溶液100部および固形濃度45%のポリ酢酸ビニルラテックス22.2部を使用した以外は、実施例1と同様にして裏面に再湿潤性糊層を有する感熱記録体を得た。

## 【0051】実施例5

実施例1のB液調製において、3-ジエチルアミノ-6,8-ジメチルフルオラン5部、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン5部の代わりに3-シクロヘキシリアミノ-6-クロロフルオラン5部、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-プロモフルオラン5部を使用した以外は、実施例1と同様にして裏面に再湿潤性糊層

を有する感熱記録体を得た。

## 【0052】実施例6

実施例1のB液調製において、3-ジエチルアミノ-6,8-ジメチルフルオラン5部、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン5部の代わりに3,6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン-9-スピロー-3'-(6'-ジメチルアミノ)フタリド10部を使用した以外は、実施例1と同様にして裏面に再湿潤性糊層を有する感熱記録体を得た。

## 【0053】実施例7

実施例1の保護層の形成において、グリオキザールの10%水溶液5部を使用しなかった以外は、実施例1と同様にして裏面に再湿潤性糊層を有する感熱記録体を得た。

## 【0054】実施例8

実施例1の保護層の形成において、カオリン65部およびアセトアセチル基変性ポリビニルアルコールの10%水溶液300部の代わりに、カオリン50部およびアセトアセチル基変性ポリビニルアルコールの10%水溶液450部を使用した以外は、実施例1と同様にして裏面に再湿潤性糊層を有する感熱記録体を得た。

## 【0055】実施例9

実施例1の保護層の形成において、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコールの10%水溶液300部の代わりに、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコールの10%水溶液80部と完全ケン化ポリビニルアルコール〔商品名：PVA110、クラレ社製〕の10%水溶液220部を使用した以外は、実施例1と同様にして裏面に再湿潤性糊層を有する感熱記録体を得た。

## 【0056】実施例10

実施例1の再湿潤性糊層の形成において、部分ケン化ポリビニルアルコール〔商品名：PVA217、クラレ社製〕の10%水溶液100部およびカオリンの50%分散液10部の代わりに、部分ケン化ポリビニルアルコール〔ケン化度88%、重合度500〕10部、ポリ酢酸ビニルラテックス6部(固形量)、水酸化アルミニウム(平均粒子径1.0μm)4部および水40部からなる固形濃度33%の再湿潤性糊(商品名：サイビノールX-196-086E、サイデン化学社製)を使用した以外は、実施例1と同様にして裏面に再湿潤性糊層を有する感熱記録体を得た。

## 【0057】実施例11

実施例1の再湿潤性糊層の形成において、部分ケン化ポリビニルアルコール〔商品名：PVA217、クラレ社製〕の10%水溶液100部の代わりに完全ケン化ポリビニルアルコール〔商品名：PVA117、クラレ社製〕の10%水溶液100部を使用した以外は、実施例1と同様にして裏面に再湿潤性糊層を有する感熱記録体を得た。

## 【0058】実施例12

実施例1の再湿潤性糊層の形成において、部分ケン化ポリビニルアルコール〔商品名：PVA217、クラレ社製〕の10%水溶液100部およびカオリンの50%分散液10部の代わりに、部分ケン化ポリビニルアルコール〔商品名：PVA217、クラレ社製〕の10%水溶液100部を使用した以外は、実施例1と同様にして裏面に再湿潤性糊層を有する感熱記録体を得た。

#### 【0059】比較例1

実施例1の保護層の形成において、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコールの10%水溶液300部の代わりに完全ケン化ポリビニルアルコール〔商品名：PVA117、クラレ社製〕の10%水溶液300部を使用した以外は、実施例1と同様にして裏面に再湿潤性糊層を有する感熱記録体を得た。

#### 【0060】比較例2

実施例1の保護層の形成においてアセトアセチル基変性ポリビニルアルコールの10%水溶液300部の代わりに部分ケン化ポリビニルアルコール〔商品名：PVA205、クラレ社製〕の10%水溶液300部を使用した以外は、実施例1と同様にして裏面に再湿潤性糊層を有する感熱記録体を得た。

【0061】かくして得られた感熱記録体について、以下の評価試験を行い、その結果を〔表1〕に記載した。  
〔記録濃度〕感熱記録用評価機〔TM-PMD型、大倉電気社製〕を用いて、印加工エネルギー0.45mJ/dotで記録し、得られた記録像の濃度をマクベス濃度計〔RD-914型、マクベス社製〕にてグリーンフィルターを使用し測定した。但し、実施例6の感熱記録体に関してはグリーンフィルターの代わりにビジュアルモードを用いて測定した。

【0062】〔再湿潤性糊層の接着力〕得られた感熱記録体を巾1cmの短冊状にし、裏面に水を付着させてク

ラフト紙に貼り付けて10秒後の接着力を測定した。

【0063】〔耐ブロッキング性 I〕得られた感熱記録体を5枚重ねて、上から200g/cm<sup>2</sup>の圧力で押さえて、40℃、90%RHの環境下で3日間放置して耐ブロッキング性を評価した。

#### 評価基準

◎：感熱記録体が全く付着しない。

○：感熱記録体が僅かに付着する。

△：感熱記録体が付着するが、剥離可能。

×：感熱記録体が付着し、剥離できない。

【0064】〔耐ブロッキング性 II〕得られた感熱記録体を5枚重ねて、上から200g/cm<sup>2</sup>の圧力で押さえて、40℃、90%RHの環境下で10日間放置して耐ブロッキング性を評価した。

#### 評価基準

◎：感熱記録体が全く付着しない。

○：感熱記録体が僅かに付着する。

□：感熱記録体が少し付着する。

△：感熱記録体が付着するが、剥離可能。

×：感熱記録体が付着し、剥離できない。

【0065】〔表面付着性〕水で濡れた指を感熱記録体の保護層表面に押しつけて保護層表面の指への付着性を評価した。

#### 評価基準

◎：保護層表面の指への付着が全くない。

○：保護層表面の指への付着感少しあるが、保護層表面は剥がれない。

×：保護層表面が指に付着し、保護層表面の一部が指に残る。

#### 30 【0066】

〔表1〕

	裏面接着力 (g/cm)	耐ブロッキ ング性 I	耐ブロッキ ング性 II	保護層面 の付着性	記録濃度
実施例1	70	◎	○	◎	1.30
実施例2	70	○	○	○	1.29
実施例3	70	○	○	○	1.27
実施例4	130	◎	○	◎	1.30
実施例5	70	◎	○	◎	1.32
実施例6	70	◎	○	◎	1.30
実施例7	70	○	□	○	1.29
実施例8	70	○	○	○	1.33
実施例9	70	○	□	○	1.30
実施例10	120	◎	○	◎	1.30
実施例11	60	◎	○	◎	1.30
実施例12	150	○	□	◎	1.30
比較例1	70	△	×	×	1.30
比較例2	70	×	×	×	1.30

発明の感熱記録体はいずれも裏面に再湿潤性糊層を有しながら耐ブロッキング性に優れ、また表面付着性もな

い、郵便証紙適性を備えた、優れた感熱記録体であつた。